

TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 April 2001 (03.04.01)	
International application No. PCT/EP00/07003	Applicant's or agent's file reference NAE19990514PC
International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)	Priority date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)
Applicant MÜLLER, Ulrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 13 February 2001 (13.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Claudio Borton
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990514PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/07003	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/07/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK-7 C07F9/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13. März 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413, OBESO CACERES R M ET AL: "Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid" XP002154752 Zusammenfassung & ES 2 050 624 A (ARAGONESAS AGRO, S.A.; SPAIN) 16. Mai 1994 (1994-05-16) ---	1-6
A	US 4 582 650 A (TIMOTHY R. FELTHOUSE) 15. April 1986 (1986-04-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/--	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A.	EP 0 019 445 A (NITROKEMIA IPARTELEPEK) 26. November 1980 (1980-11-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-6
A	EP 0 472 693 A (ERCROS S.A.) 4. März 1992 (1992-03-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/00/07003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2050624	A	16-05-1994	NONE	
US 4582650	A	15-04-1986	NONE	
EP 19445	A	26-11-1980	HU 184168 B	30-07-1984
			AT 380687 B	25-06-1986
			AT 247280 A	15-11-1985
			AT 3428 T	15-06-1983
			AU 542716 B	07-03-1985
			AU 5828580 A	13-11-1980
			BE 883222 A	01-09-1980
			BG 33276 A	14-01-1983
			BR 8002886 A	23-12-1980
			CA 1155138 A	11-10-1983
			CH 642379 A	13-04-1984
			CS 221969 B	29-04-1983
			DD 150614 A	09-09-1981
			DE 3017518 A	13-11-1980
			DE 3063274 D	07-07-1983
			DK 204080 A,B,	12-11-1980
			EG 14671 A	30-09-1986
			ES 491296 D	01-04-1981
			ES 8104312 A	01-07-1981
			FI 801363 A,B,	12-11-1980
			FR 2456115 A	05-12-1980
			GB 2049697 A,B	31-12-1980
			GR 68515 A	11-01-1982
			IE 50347 B	02-04-1986
			IL 59903 A	30-09-1983
			IN 151845 A	13-08-1983
			IT 1148860 B	03-12-1986
			JP 1592832 C	14-12-1990
			JP 2005759 B	05-02-1990
			JP 56018994 A	23-02-1981
			LU 82380 A	31-07-1980
			MX 6329 E	11-04-1985
			NL 8002674 A	13-11-1980
			NO 801381 A,B,	12-11-1980
			NZ 193573 A	23-11-1982
			PL 224125 A	13-02-1981
			PT 71151 A	01-05-1980
			SE 447901 B	22-12-1986
			SE 8003396 A	12-11-1980
			SU 927121 A	07-05-1982
			TR 21105 A	01-09-1983
			YU 124580 A	28-02-1983
			ZA 8002456 A	29-04-1981
EP 472693	A	04-03-1992	ES 2021229 A	16-10-1991
			DE 69114610 D	21-12-1995
			DE 69114610 T	02-05-1996
			GR 3018731 T	30-04-1996
			AU 637896 B	10-06-1993
			AU 7497391 A	10-10-1991
			DK 472693 T	02-01-1996
			WO 9113893 A	19-09-1991
			US 5179228 A	12-01-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/03/2004
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NAE19990514PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07003	International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)	Priority date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 9/38		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 February 2001 (13.02.01)	Date of completion of this report 06 April 2001 (06.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/07003

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-6, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/07003

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application relates to a method for preparing N-phosphonomethylglycine (glyphosate) or a salt thereof by bringing it into contact with phosphonomethyliminodiacetic acid (PMIDA) having at least one oxygenous oxidant in the presence of a heterogeneous catalyst that contains silicates.

D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, No. 11, 13 March 1995 (1995-03-13)
Columbus, Ohio, US; abstract No. 133413, OBESO CACERES R M ET AL.:
'Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)
iminodiacetic acid' ES-A-2 050 624

D2: US-A-4 582 650

D3: EP-A-0 019 445

D4: EP-A-0 472 693

D1 discloses a method for preparing glyphosates from PMIDA, H₂O₂ and ion exchangers.

D2 relates to a method for preparing glyphosate through the oxidative cleavage of PMIDA during simultaneous oxidation of the formaldehyde accruing as a by-product in the presence of a catalyst system, which contains, in addition to activated charcoal, a microporous acid-proof aluminosilicate with a noble metal as an active component (column 1, lines 47-61). The catalyst is located in the pores of the carrier in order to prevent contact with glyphosate and the by-products of the method (column 1, lines 48-55).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D3 describes the method for preparing glyphosate by reacting PMIDA, oxygen/oxygenous gas and a catalyst of platinum/palladium on activated charcoal (page 1, lines 1-5; page 3, lines 26-28; page 4, lines 1-2).

D4 is concerned with the improvement of the method for producing glyphosate through the oxidation of PMIDA under pressure with oxygen or an oxygenous gas in the presence of a catalyst of a noble metal bound to charcoal as the carrier (page 1, lines 51-57 and page 2, lines 1-13).

The method according to the application is neither disclosed nor anticipated, nor is it suggested to a person skilled in the art by the technical teachings of D1-D4.

The subject matter of Claims 1-7 thus meets the requirements of PCT Article 33, as the claims are novel and inventive (PCT Article 33).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description should be comprehensible without reference to the prior art. The expressions "is completely adopted into the context of the present application" and "encompasses as...is described" (page 4, lines 9-10; page 7, lines 13-14, 21-22; page 8, lines 7-8, 28-29; page 9, lines 24-25; page 10, lines 8-9, 17-18, 31; page 11, lines 13-14, 30-31; page 13, lines 6, 13, 20; page 14, lines 26-27) can render the subject matter vague and indefinite. These expressions should be deleted or the documents should be incorporated *expressis verbis* because the description should be comprehensible without reference to the prior art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 11 APR 2001

WIPO FCJ

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T/16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990514PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 23/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07F9/38		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

RECEIVED



JUN 09 2003

TECH CENTER 1600/2900

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Mitchell, G Tel. Nr. +49 89 2399 8678 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat) oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure (PMIDA) mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, der Silicate enthält.

D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13. März 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413, OBESO CACERES R M ET AL: 'Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid' ES 2 050 624

D2: US-A-4 582 650

D3: EP-A-0 019 445

D4: EP-A-0 472 693

D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate von PMIDA, H_2O_2 und Ionenaustauscher.

D2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosat durch oxydative Spaltung von PMIDA unter gleichzeitiger Oxidation des als Nebenprodukt anfallenden Formaldehyds in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das neben Aktivkohle ein mikroporöses säurebeständiges Aluminosilicat mit einem Edelmetall als Aktivkomponente enthält (Spalte 1, Zeile 47-61). Der Katalysator befindet sich in den Poren des Trägers, um Kontakt mit Glyphosat und der Nebenprodukte des Verfahrens zu vermeiden (Spalte 1, Zeile 48-55).

D3 beschreibt das Verfahren zur Herstellung von Glyphosat durch die Umsetzung von PMIDA, Sauerstoff/ Sauerstoff-enthaltendes Gas und einem Katalysator von Platin / Palladium auf aktiviertem Kohlenstoff (Seite 1, Zeile 1-5, Seite 3, Zeile 26-28-Seite 4, Zeile 1-2).

D4 bezieht sich auf die Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Glyphosat durch Oxidation von PMIDA unter Druck mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysator aus Edelmetall, welches auf

Aktivkohle als Träger gebunden ist (Seite 1, Zeile 51-57- Seite 2, Zeile 1-13).

Das anmeldungsgemäße Verfahren wird weder offenbart noch vorweggenommen, noch wird es dem Fachmann durch die technische Lehre aus D1-D4 nahelegt. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 erfüllt die Erfordernisse des Art. 33 PCT, denn die Ansprüche sind neu und erfinderisch (Art. 33 PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die Beschreibung sollte ohne Bezug auf den Stand der Technik zu verstehen sein. Die Ausdrücke "volumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird" und "umfaßt, wie.... beschrieben ist" (Seite 4, Zeile 9-10, Seite 7, Zeile 13-14, 21-22, Seite 8, Zeile 7-8, 28-29, Seite 9, Zeile 24-25, Seite 10, Zeile 8-9, 17-18, 31, Seite 11, Zeile 13-14, 30-31, Seite 13, Zeile 6, 13, 20, Seite 14, Zeile 26-27) können den Gegenstand vage und unbestimmt machen. Diese Ausdrücke sollten gestrichen oder die Dokumente sollten expressis verbis aufgenommen werden, denn die Beschreibung ist ohne Bezug auf den Stand der Technik zu verstehen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Patent- u. Rechtsanwälte
Münchener Platz 1, München
12. April 2001
Frist
PCT

An:
ISENBRÜCK, Günter
BARDEHLE PAGENBERG DOST
ALTEBURG GEISSLER ISENBRÜCK
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE
09. April 2001
Frist: 23.06.2001
23 Jan. 23.06.2001
23.06.2001
23.06.2001

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr) 06.04.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990514PC		WICHTIGE MITTEILUNG	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/07/1999	
Anmelder BASF AKTIENGESellschaft et al.			

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**
Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter DA ROCHA, O. Tel. +49 89 2399-8101
---	--





THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990514PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07F9/38		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priorität</p> <p>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 13/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06.04.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Mitchell, G Tel. Nr. +49 89 2399 8678 	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07003

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat) oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure (PMIDA) mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, der Silicate enthält.

- D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13. März 1995 (1995-03-13)
Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413, OBESO CACERES R M ET AL:
'Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-
(phosphonomethyl)iminodiacetic acid' ES 2 050 624
- D2: US-A-4 582 650
- D3: EP-A-0 019 445
- D4: EP-A-0 472 693

D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate von PMIDA, H₂O₂ und Ionenaustauscher.

D2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosat durch oxydative Spaltung von PMIDA unter gleichzeitiger Oxidation des als Nebenprodukt anfallenden Formaldehyds in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das neben Aktivkohle ein mikroporöses säurebeständiges Aluminosilicat mit einem Edelmetall als Aktivkomponente enthält (Spalte 1, Zeile 47-61). Der Katalysator befindet sich in den Poren des Trägers, um Kontakt mit Glyphosat und der Nebenprodukte des Verfahrens zu vermeiden (Spalte 1, Zeile 48-55).

D3 beschreibt das Verfahren zur Herstellung von Glyphosat durch die Umsetzung von PMIDA, Sauerstoff/ Sauerstoff-enhaltendes Gas und einem Katalysator von Platin / Palladium auf aktiviertem Kohlenstoff (Seite 1, Zeile 1-5, Seite 3, Zeile 26-28-Seite 4, Zeile 1-2).

D4 bezieht sich auf die Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Glyphosat durch Oxidation von PMIDA unter Druck mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysator aus Edelmetall, welches auf

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Aktivkohle als Träger gebunden ist (Seite 1, Zeile 51-57- Seite 2, Zeile 1-13).

Das anmeldungsgemäße Verfahren wird weder offenbart noch vorweggenommen, noch wird es dem Fachmann durch die technische Lehre aus D1-D4 nahelegt.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 erfüllt die Erfordernisse des Art. 33 PCT, denn die Ansprüche sind neu und erfinderisch (Art. 33 PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die Beschreibung sollte ohne Bezug auf den Stand der Technik zu verstehen sein. Die Ausdrücke "vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird" und "umfaßt, wie.... beschrieben ist" (Seite 4, Zeile 9-10, Seite 7, Zeile 13-14, 21-22, Seite 8, Zeile 7-8, 28-29, Seite 9, Zeile 24-25, Seite 10, Zeile 8-9, 17-18, 31, Seite 11, Zeile 13-14, 30-31, Seite 13, Zeile 6, 13, 20, Seite 14, Zeile 26-27) können den Gegenstand vage und unbestimmt machen. Diese Ausdrücke sollten gestrichen oder die Dokumente sollten expressis verbis aufgenommen werden, denn die Beschreibung ist ohne Bezug auf den Stand der Technik zu verstehen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07447 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07003

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juli 2000 (21.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 599.6 23. Juli 1999 (23.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich
[DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE).
MERKLE, Hans, Rupert [DE/DE]; Brahmsstr. 4, 67061
Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg
Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/07447 A1

(54) Title: METHOD OF PRODUCING GLYPHOSATE OR A SALT THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLYPHOSATE ODER EINES SALZES DAVON

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing N-phosphonomethylglycine or a salt thereof by contacting phospho-
nomethyliminodiacetic acid or a salt thereof with at least one oxygenous oxidant in the presence of a heterogeneous catalyst, said
catalyst containing at least one silicate.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Brin-
gen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in
Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

Verfahren zur Herstellung von Glyphosate oder eines Salzes davon

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate) oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure (PMIDE) mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, der Silicate enthält.

15

Verfahren zur Herstellung von Glyphosate sowie dessen Salze sind an sich bekannt. Dabei wird stets PMIDE oder ein Salz davon mittels eines Oxidationsmittels, wie z.B. eines ein Hydroperoxid oder ein Sauerstoff enthaltenden Gases in An- oder Abwesenheit eines Katalysators zu Glyphosate oder einem Salz davon
20 umgesetzt. So beschreibt die US 3 954 848 die oben beschriebene Umsetzung in Abwesenheit eines Katalysators unter Verwendung von darin definierten Oxidationsmitteln bei Temperaturen von ungefähr 70 bis 100 °C.

Die Umsetzung in Gegenwart von freien Sauerstoff enthaltenden Gasen unter
25 Verwendung von Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Osmium als metallischem Katalysator wird in der US 3 950 402 beschrieben.

Die US 3 969 398 beschreibt eine eben solche Umsetzung in Gegenwart von Aktivkohle. Die US 4 582 650 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von N-
30 Phosphonomethylglycin durch oxidative Spaltung von N-Phosphonomethyliminodiessigsäure unter gleichzeitiger Oxidation des als Nebenprodukt anfallenden Formaldehyds in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das neben Aktivkohle ein mikroporöses säurebeständiges Aluminosilicat mit einem Verhält-

nis Si zu Al von mindestens 2 als Träger mit einem Edelmetall als Aktivkomponente umfaßt. Ausweislich dieser Schrift wird das Verfahren so durchgeführt bzw. der Katalysator so präpariert, daß sich das Edelmetall in den Poren des Trägermaterials befindet und somit durch N-Phosphonomethylamine nicht vergiftet werden kann.

Die Herstellung von Salzen des Glyphosats in Gegenwart von Platin auf aktiviertem Kohlenstoff unter Verwendung eines Sauerstoff enthaltenden Gases wird in der US 4 147 719 beschrieben.

Die ungarische Patentanmeldung HU 187 347 beschreibt eine derartige Umsetzung unter Verwendung von Peroxiden in Gegenwart einer katalytischen Menge von Silber, Eisen, Zinn, Blei, Mangan oder Molybdän.

Eine derartige Umsetzung in wäßriger Suspension wird in der EP-A 0 019 445 beschrieben. Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von molekularem Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der ausgewählt wird aus Salzen und Salzkomplexen von Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Brom, Ruthenium, Aluminium, Molybdän, Palladium und Cer bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 25 bis 150 °C bei Atmosphären- oder Subatmosphärendruck wird in der EP-B 0 314 662 und den entsprechenden Parallelpatenten beschrieben.

Ein Verfahren zur selektiven Herstellung von sekundären Aminen, ausgehend von tertiären Aminen, bzw. von primären Aminen, ausgehend von sekundären Aminen mittels Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas in Anwesenheit eines Aktivkohlekatalysators, dessen Oberfläche frei von Oxiden ist, wird in der EP-B 0 162 035 und deren Parallelpatenten beschrieben. Die EP-A 0 464 017 sowie deren Parallelpatente betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE mittels eines Peroxids in Gegenwart einer katalytischen Menge von Eisen, Zink, Aluminium, Palladium oder Kupfer oder wasserlöslichen V-, Fe- oder Cu-Verbindungen.

Die Verwendung von wasserlöslichen Wolfram-Verbindungen oder eines Gemischs aus einer wasserlöslichen Wolfram- und einer wasserlöslichen Molybdän-Verbindung innerhalb eines Verfahrens der hier in Rede stehenden Art wird in der EP-A 0 464 018 beschrieben.

5

Ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE unter Druck mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gas in Gegenwart eines Katalysators aus Edelmetall, welches auf Aktivkohle als Träger vorliegt, beschreibt die EP-B 0 472 693, wobei dort die Konzentration des Edelmetalls im Reaktionsmedium auf weniger als 1 ppm vermindert wird.

10

Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von mit Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff angereicherter Luft bei Drücken von 100 bis 1000 bar beschreibt die WO 96/19485.

15

Die Umsetzung von PMIDE zu Glyphosate in Gegenwart von H_2O_2 und aktiviertem Kohlenstoff wird in der WO 96/27602 sowie in der WO 96/38455 beschrieben.

20

In Anbetracht des Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch oxidative Behandlung von PMIDE bereitzustellen, das die Zielverbindung Glyphosate in hoher Ausbeute liefern sollte.

25

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

30

Wie oben ausgeführt, wird im Rahmen des vorliegenden Verfahrens PMIDE, das nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden

kann, zu Glyphosate umgesetzt. Darüber hinaus können Salze des PMIDE zu den entsprechenden Glyphosatesalzen umgesetzt werden. Geeignete salzbildende Kationen schließen Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Trimethylsulfonium, Guanidinium, Harnstoff, Ammonium und organische Ammoniumsalze, wie z.B. Isopropylammoniumsalz ein. Letztere können z.B. ausgehend von organischen Aminen, wie z.B. Alkylaminen, Alkylenaminen und Alkanolaminen mit nicht mehr als zwei Amingruppen erhalten werden. Geeignete, Glyphosatesalze sind beispielsweise in der US 4 147 719 sowie der WO 96/38455 beschrieben, deren diesbezügliche Inhalte vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Diese Glyphosatesalze werden ausgehend von den entsprechenden PMIDE-Salzen wie nachfolgend beschrieben erhalten, wobei die als Ausgangsmaterialien verwendeten PMIDE-Salze ebenfalls nach allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z.B. der Umsetzung von PMIDE mit z.B. NaOH, erhalten werden können. Erfindungsgemäß können dabei sowohl die Monosalze als auch die Disalze des PMIDE als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, die dann wiederum zu den entsprechenden Mono- bzw. Diglyphosatesalzen umgesetzt werden.

Als Oxidationsmittel kann im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell jedes sauerstoffhaltige Oxidationsmittel eingesetzt werden. Insbesondere zu nennen sind organische Peroxide, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Sauerstoff liefernde Verbindungen und Stickoxide, wie z.B. N_2O . Organische Peroxide schließen beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid, Cumoylhydroperoxid, Peressigsäure, Perbenzoesäure, Peroxidtrifluoressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, Benzoylperoxid, Benzolpersulfonsäure ein. Neben reinem Sauerstoff können auch alle Sauerstoff enthaltenden Gase, wie z.B. Luft oder Gemische aus Sauerstoff und verdünnenden inerten Gasen, wie z.B. Helium, Argon oder Stickstoff eingesetzt werden. Als Sauerstoff liefernde Verbindungen sind folgende bevorzugt: H_2O_2 und in-situ aus O_2 und H_2 hergestelltes H_2O_2 . Insbesondere wird eine wäßrige H_2O_2 -Lösung eingesetzt; weiter bevorzugt hat diese Lösung einen Gehalt an H_2O_2 von 5 bis 60 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Heterogenkatalysator enthält mindestens ein Silicat, wobei auch hier alle denkbaren Silicate eingesetzt werden können. Insbesondere werden als Silicate Schichtsilicate, natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Tonminerale, Zeolithe, Clathrasile oder Gemische aus zwei oder mehreren davon eingesetzt.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher „Atlas of Zeolite Structure Types“ 4. Auflage, Elsevier, London, 1996.

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III) in das Si(IV)-Silicatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige Kationen; insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellungsverfahren um Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Cäsiumkationen handeln. Ersetzt man diese Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so erhält man die entsprechend aziden Festkörper mit Zeolithstruktur in der sogenannten H-Form.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und

Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

5 Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können.

10 Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe eingesetzt.

Dabei sind im einzelnen titan-, vanadium-, chrom-, niob-, zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-,
15 AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-,
20 LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-, WEN-, YUG-, ZON-
25 und ITQ-4-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“ und „ZSM-12“ bezeichnet werden, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, titanhaltige Zeolithe des Typs „UTD-1“, „CIT-5“ und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu
5 β -Zeolith-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US 3 329 481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des ursprünglich im Silicatgitter vorhandenen Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt. Weitere
10 Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut ein-
15 setzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene Struktur aufweisen, sind beispielsweise in der EP-A 0 405 978 beschrieben. Außer Sili- cium und Titan können derartige Zeolithe auch zusätzliche Elemente wie Alumi- nium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266 825), Bor (US 4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363) enthalten. Be-
20 züglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der vorstehend be- schriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden An- meldung übernommen.

Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendbare Zeo-
25 lith-Katalysatoren sind u. a. in der US-A 5,430,000 und der WO 94/29408 beschrie- ben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmel- dung übernommen wird.

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48-Typs,
30 ZSM-12-Typs, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mordenits zu nennen.

Ferner lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Zeolith-Katalysatoren verwenden:

5 Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, deren Inhalt hiermit bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren durch Inbezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

10 Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

15 Darüber hinaus lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren verwenden, wobei der Katalysator mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe der Elemente des Periodensystems Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb umfaßt.

20 Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, deren Inhalt bezüglich der dort beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich durch Inbezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

25

Bezüglich der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

5

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumzeolithe, der genannten Edelmetalle auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

10

Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß verwendet werden:

15 Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Schritte umfaßt:

(I) Versetzen eines Gemischs, enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit einer Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und

20 (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden

25 Anmeldung übernommen wird.

Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe eingesetzt werden, die herstellbar sind durch ein Verfahren, das den folgenden Schritt (I) umfaßt:

- (I) In-Kontakt-Bringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2 zu entnehmen, deren Inhalt hiermit vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung übernommen wird.

10

Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein kristallines Silicat, umfassen, und die erhältlich sind durch Aufbringen eines Gemischs, enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon, auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54 924.1 beschrieben sind, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen wird.

20 Ferner können erfindungsgemäß Formkörper verwendet werden, die mindestens ein Silicat und mindestens ein Metalloxid umfassen, und herstellbar sind durch ein Verfahren, das den folgenden Schritt (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxid-Sol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist,

25

wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind.

30 Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur verwenden, die herstellbar sind durch ein Verfahren, das die Schritte (i) und (ii) umfaßt:

- (i) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer SiO_2 -Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;
- (ii) Kristallisation der Mischung aus (i) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur $[4^45^46^2]$ und $[4^45^66^58^1]$ geeignet sind.

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

Darüber hinaus lassen sich erfindungsgemäß die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (i) bis (iii) aufweisen:

- (i) Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens $300 \text{ m}^2/\text{g}$;
- (ii) Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von mindestens $0,2 \text{ ml/g}$;
- (iii) Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens 3 nm .

Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten Anmeldung entnehmen, deren Inhalt durch Inbezugnahme vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung übernommen wird.

Schichtsilicate sind Silicate mit einem zweidimensional verknüpften Silicatnetzwerk und werden beispielsweise in R. M. Barrer „Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves“, Academic Press 1978, Seiten 407 ff, insbesondere Seiten 413, 421 und 430 beschrieben. Dabei sind insbesondere Attapulgit und
5 Sepiolit, Pyrophyllit, Talk, Muscovit, Paragonit, Phlogopit, Biotit, Lepidolit, Zinnwaldit, Margarit, Chloritoid, Seyberit, Vermiculite, Smectite, wie z.B. Montmorillonit, Saponit, Nontronit, Beidellit, Sauconit, Hectorit, Fluorhectorit, Seladonit, Glauconit, dioctahedraler Illit, trioctahedraler Illit, Beidellit I und Beidellit II zu nennen.

10 Bei Clathrasilen handelt es sich wiederum um dreidimensional verknüpfte Silicatstrukturen, deren Netzwerk in der Regel jedoch so eng ist, daß keine Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser oberhalb 0,4 nm aufgenommen werden können, wie dies beispielsweise in B. Marler, H. Gies „Zeolites“, 15. Auflage, Seiten
15 5/7 (1995) beschrieben wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die vorstehend beschriebenen Silicat enthaltenden Katalysatoren nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert und vorzugsweise
20 wieder bei der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt. Für die Regenerierung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators können prinzipiell alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Regenerierung von Silicat umfassenden Katalysatoren, insbesondere Zeolithkatalysatoren, verwendet werden. Dabei wird im allgemeinen der gebrauchte Katalysator bei Temperaturen im Bereich von
25 20 bis 700 °C in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoff liefernden Substanzen so behandelt, daß die Aktivität des regenerierten Katalysators höher ist als die des gebrauchten Katalysators.

Im einzelnen sind dabei die bislang lediglich für Zeolithkatalysatoren beschriebenen Verfahren zu nennen:
30

1. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erhitzen des verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von weniger als 400 °C, aber höher als 150 °C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff für einen Zeitraum, der ausreichend zur Erhöhung der Aktivität des verbrauchten Katalysators ist, umfaßt, wie es in der EP-A 0 743 094 beschrieben ist;
2. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erhitzen des verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von 150 °C bis 700 °C in Gegenwart eines Gasstroms, der höchstens 5 Vol.-% molekularen Sauerstoffs enthält, über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Aktivität des verbrauchten Katalysators zu verbessern, umfaßt, wie es in der EP-A 0 790 075 beschrieben ist;
3. ein Verfahren zur Regenerierung von (Zeolith)-Katalysatoren, wobei der verbrauchte Katalysator durch Erhitzen bei 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur, die 5 bis 150 °C höher ist, als die während der Umsetzung verwendete Temperatur, wie es in der JP 3 11 45 36 beschrieben wird;
4. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators durch Calcinieren desselben bei 550 °C an Luft oder durch Waschen mit Lösungsmitteln, wobei die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt wird, wie dies in „Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. 1986 (Tokio)“ beschrieben wird;
5. ein Verfahren zur Regenerierung eines (Zeolith)-Katalysators, das die folgenden Schritte (I) und (II) umfaßt:

(I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und

5 (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist,

10 wobei das Verfahren auch die weiteren Stufen (III) und (IV),

15 (III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer sauerstoffliefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist,

20 (IV) Abkühlen des in Stufe (III) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

25 umfassen kann. Details bezüglich dieses Verfahrens sind der DE-A 197 23 949.8 zu entnehmen.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt es keine besonderen Beschränkungen. Die Umsetzung kann bei subatmosphärischen, atmosphärischen oder superatmosphärischen Drücken durchgeführt werden, je nach der verwendeten Umsetzungstemperatur. Diese liegt im allgemeinen bei ungefähr 25 bis ungefähr 150 °C, vorzugsweise bei ungefähr 50 bis ungefähr 120 °C und insbesondere bei ungefähr 70 bis ungefähr 100 °C.

Als Lösungsmittel können sowohl organische Lösungsmittel als auch Wasser oder auch Gemische davon eingesetzt werden. Vorzugsweise wird in wäßriger Lösung oder Suspension gearbeitet.

Die Reaktionsdauer liegt im Bereich von einer Minute bis zu mehreren Stunden. Bezüglich des molaren Verhältnisses von Oxidationsmittel zu PMIDE existieren keinerlei Beschränkungen, wobei vorzugsweise mindestens 0,5 mol, weiter bevorzugt mindestens 1 mol Oxidationsmittel pro Mol PMIDE eingesetzt wird.

Wie bereits erwähnt, kann das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator sowohl in Suspensions- als auch in Festbettfahrweise in Kontakt gebracht werden. Die Umsetzung kann in Form eines Batch-Betriebes diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Insbesondere zur Vermeidung von Sicherheitsrisiken wird der Sauerstoffgehalt während der Umsetzung so eingestellt, daß man sicher außerhalb der Explosionsgrenzen arbeitet. Dies geschieht beispielsweise durch Zumischen von geeigneten Inertgasen, wie z.B. Stickstoff.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden:

Beispiele:**Beispiel 1**

- 5 In einem 250 ml fassenden Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 20 g Katalysator (Cr/Zeolith mit BEA-Struktur und einem Chromgehalt von 2,8 Gew.-%) in 100 ml deionisiertem Wasser mit 34 g PMDIE zusammengegeben und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 70 ml einer 30 Gew.-%-igen H₂O₂-Lösung zugesetzt und man ließ
- 10 die Lösung für die Dauer von 1 Stunde reagieren. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abgetrennt und die klare Reaktionslösung analysiert. Der Gehalt an Glyphosate wurde mittels HPLC unter UV-Detektion zu 3,2 Gew.-% bestimmt, entsprechend einer Ausbeute von 18 Mol.-% auf eingesetztes PMIDE.

15

Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei als Katalysator 20 g Montmorillonit (Schüttgewicht 670 g/l; spezifische Oberfläche 230 m²/g) zum Einsatz kamen. Der Gehalt an Glyphosate im Reaktionsaustrag betrug 6,6 Gew.-%, entsprechend einer
- 20 Ausbeute von 44. % auf eingesetztes PMIDE.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch In-Kontakt-Bringen von Phosphonomethylimino-diessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei
10 der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine sauerstoffhaltige Oxidationsmittel ausgewählt wird aus einem Hydroperoxid, einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, einer Sauerstoff liefernden Verbindung,
15 einem Stickoxid und Gemischen aus zwei oder mehreren davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Silicat ein Zeolith, ein Schichtsilicat, ein natürlich vorkommendes oder synthetisch hergestelltes Tonmineral, ein Clathrasil oder ein Gemisch aus zwei oder
20 mehreren davon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine kristalline Silicat ein Zeolith des Struktur-Typs ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-,
25 APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-,
30 LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-,

WEN-, YUG-, ZON- und ITQ-4 oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mindestens eine Heterogenkatalysator zusätzlich mindestens ein Element aus der Gruppe der Elemente des Periodensystems Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb umfaßt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Heterogenkatalysator nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert wird und der regenerierte Heterogenkatalysator wieder zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon ausgehend von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13 March 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413; OBESO CACERES R M ET AL: "Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid" XP002154752 abstract & ES 2 050 624 A (ARAGONESAS AGRO, S.A., SPAIN) 16 May 1994 (1994-05-16)	1-6
A	US 4 582 650 A (TIMOTHY R. FELTHOUSE) 15 April 1986 (1986-04-15) cited in the application the whole document --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

21/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07003

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 019 445 A (NITROKEMIA IPARTELEPEK) 26 November 1980 (1980-11-26) cited in the application the whole document	1-6
A	EP 0 472 693 A (ERCROS S.A.) 4 March 1992 (1992-03-04) cited in the application the whole document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/07003

Pat. nt document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2050624	A	16-05-1994	NONE
US 4582650	A	15-04-1986	NONE
EP 19445	A	26-11-1980	
		HU 184168 B	30-07-1984
		AT 380687 B	25-06-1986
		AT 247280 A	15-11-1985
		AT 3428 T	15-06-1983
		AU 542716 B	07-03-1985
		AU 5828580 A	13-11-1980
		BE 883222 A	01-09-1980
		BG 33276 A	14-01-1983
		BR 8002886 A	23-12-1980
		CA 1155138 A	11-10-1983
		CH 642379 A	13-04-1984
		CS 221969 B	29-04-1983
		DD 150614 A	09-09-1981
		DE 3017518 A	13-11-1980
		DE 3063274 D	07-07-1983
		DK 204080 A, B,	12-11-1980
		EG 14671 A	30-09-1986
		ES 491296 D	01-04-1981
		ES 8104312 A	01-07-1981
		FI 801363 A, B,	12-11-1980
		FR 2456115 A	05-12-1980
		GB 2049697 A, B	31-12-1980
		GR 68515 A	11-01-1982
		IE 50347 B	02-04-1986
		IL 59903 A	30-09-1983
		IN 151845 A	13-08-1983
		IT 1148860 B	03-12-1986
		JP 1592832 C	14-12-1990
		JP 2005759 B	05-02-1990
		JP 56018994 A	23-02-1981
		LU 82380 A	31-07-1980
		MX 6329 E	11-04-1985
		NL 8002674 A	13-11-1980
		NO 801381 A, B,	12-11-1980
		NZ 193573 A	23-11-1982
		PL 224125 A	13-02-1981
		PT 71151 A	01-05-1980
		SE 447901 B	22-12-1986
		SE 8003396 A	12-11-1980
		SU 927121 A	07-05-1982
		TR 21105 A	01-09-1983
		YU 124580 A	28-02-1983
		ZA 8002456 A	29-04-1981
EP 472693	A	04-03-1992	
		ES 2021229 A	16-10-1991
		DE 69114610 D	21-12-1995
		DE 69114610 T	02-05-1996
		GR 3018731 T	30-04-1996
		AU 637896 B	10-06-1993
		AU 7497391 A	10-10-1991
		DK 472693 T	02-01-1996
		WO 9113893 A	19-09-1991
		US 5179228 A	12-01-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inter ... des Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 11, 13. März 1995 (1995-03-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 133413, OBESO CACERES R M ET AL: "Preparation of N-phosphonomethylglycine from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid" XP002154752 Zusammenfassung & ES 2 050 624 A (ARAGONESAS AGRO, S.A.; SPAIN) 16. Mai 1994 (1994-05-16)	1-6
A	US 4 582 650 A (TIMOTHY R. FELTHOUSE) 15. April 1986 (1986-04-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/--	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A.	EP 0 019 445 A (NITROKEMIA IPARTELEPEK) 26. November 1980 (1980-11-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6
A.	EP 0 472 693 A (ERCROS S.A.) 4. März 1992 (1992-03-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
ES 2050624 A	16-05-1994	KEINE	
US 4582650 A	15-04-1986	KEINE	
EP 19445 A	26-11-1980	HU 184168 B	30-07-1984
		AT 380687 B	25-06-1986
		AT 247280 A	15-11-1985
		AT 3428 T	15-06-1983
		AU 542716 B	07-03-1985
		AU 5828580 A	13-11-1980
		BE 883222 A	01-09-1980
		BG 33276 A	14-01-1983
		BR 8002886 A	23-12-1980
		CA 1155138 A	11-10-1983
		CH 642379 A	13-04-1984
		CS 221969 B	29-04-1983
		DD 150614 A	09-09-1981
		DE 3017518 A	13-11-1980
		DE 3063274 D	07-07-1983
		DK 204080 A, B,	12-11-1980
		EG 14671 A	30-09-1986
		ES 491296 D	01-04-1981
		ES 8104312 A	01-07-1981
		FI 801363 A, B,	12-11-1980
		FR 2456115 A	05-12-1980
		GB 2049697 A, B	31-12-1980
		GR 68515 A	11-01-1982
		IE 50347 B	02-04-1986
		IL 59903 A	30-09-1983
		IN 151845 A	13-08-1983
		IT 1148860 B	03-12-1986
		JP 1592832 C	14-12-1990
		JP 2005759 B	05-02-1990
		JP 56018994 A	23-02-1981
		LU 82380 A	31-07-1980
		MX 6329 E	11-04-1985
		NL 8002674 A	13-11-1980
		NO 801381 A, B,	12-11-1980
		NZ 193573 A	23-11-1982
		PL 224125 A	13-02-1981
		PT 71151 A	01-05-1980
		SE 447901 B	22-12-1986
		SE 8003396 A	12-11-1980
		SU 927121 A	07-05-1982
		TR 21105 A	01-09-1983
		YU 124580 A	28-02-1983
		ZA 8002456 A	29-04-1981
EP 472693 A	04-03-1992	ES 2021229 A	16-10-1991
		DE 69114610 D	21-12-1995
		DE 69114610 T	02-05-1996
		GR 3018731 T	30-04-1996
		AU 637896 B	10-06-1993
		AU 7497391 A	10-10-1991
		DK 472693 T	02-01-1996
		WO 9113893 A	19-09-1991
		US 5179228 A	12-01-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)